

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/018499 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C03C 13/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09216

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. August 2002 (17.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 41 116.2 22. August 2001 (22.08.2001) DE  
102 13 630.0 27. März 2002 (27.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, US, ZA):  
SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122  
Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW,  
MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG,  
VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG  
— AS SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstr. 10,  
55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KG, KZ, LC, LK,  
LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,  
SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-  
STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FECHNER, Jörg, Hin-  
rich [DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55112 Mainz (DE).  
ZIMMER, José [DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 Ingelheim  
(DE).

(74) Anwalt: WEITZEL & PARTNER; Friedenstrasse 10,  
89522 Heidenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIMICROBIAL POWDERED GLASS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLES GLASPULVER UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a glass powder with anti-microbial effect, whereby the glass of said glass powder comprises the following components: 20-80 wt. % SiO<sub>2</sub>, 0-40 wt. % Na<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % K<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % Li<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % CaO, 0-40 wt. % MgO, 0-40 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-1 wt. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-40 wt. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10 wt. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-30 wt. % XF<sub>y</sub>, where X can be Li, Na, K, Be, Mg or Ca and y=1 or y=2, where the sum of NaO + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O + CaO + MgO = 15 to 80 wt. %.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein antimikrobiell wirkendes Glaspulver, wobei das Glas des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten umfasst: 20-80 Gew.-% SiO<sub>2</sub> 0-40 Gew.-% Na<sub>2</sub>O 0-40 Gew.-% K<sub>2</sub>O 0-40 Gew.-% Li<sub>2</sub>O 0-40 Gew.-% CaO 0-40 Gew.-% MgO 0-40 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-1 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-40 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-10 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-30 Gew.-% XF<sub>y</sub>, wobei X Li, Na, K, Be, Mg, Ca sein kann und y=1 oder y=2, wobei die Summe NaO + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O + CaO + MgO 15 bis 80 Gew.-% beträgt.

WO 03/018499 A2

## Antimikrobielles Glaspulver und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles Glaspulver umfassend ein Glas mit einem Phosphoranteil kleiner 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Glaszusammensetzung bezogen auf Oxidbasis.

Antimikrobiell wirkende Gläser sind aus einer Vielzahl von Schriften bekanntgeworden.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Gläsern bzw. Glaspulvern beruht die antibakterielle Wirkung auf zugesetzten Schwermetallionen wie z.B. Cu, Zn oder Ag. Die antibakterielle Wirkung geht bei diesen Verbindungen nicht von Glas, sondern von den freigesetzten Metallionen aus.

So werden in der US 5,290,544 wasserlösliche Gläser für die Anwendungen in kosmetischen Produkten mit sehr geringen  $\text{SiO}_2$  und sehr hohen  $\text{B}_2\text{O}_3$  bzw. hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen größer 0,5 Gew.-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und neigen dazu, sich in Wasser komplett aufzulösen. Die hierbei freiwerdenden Ag- und/oder Cu-Ionen wirken antibakteriell. Auch in der JP-A-92178433 wird ein wasserlösliches Glaspulver mit  $\text{SiO}_2 < 37$  Gew.-% als Polymerzusatz mit hohen Silberkonzentrationen  $> 1$  Gew.-% beschrieben.

In der US 6,143,318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung mit Kombinationen aus Cu, Ag und Zn verwendet werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um wasserlösliche Gläser, die niedrige  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen und sehr hohe  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte aufweisen.

Diese Gläser sind aufgrund ihrer niedrigen hydrolytischen Beständigkeit nur sehr beschränkt für eine Mahlung in wässrigen Medien geeignet.

Antimikrobielle silberhaltige Borosilikatgläser bzw. Borophosphatgläser werden in den Schriften JP 10218637, JP 08245240, JP 07291654, JP 03146436, JP 2000264674, JP 2000203876 beschrieben. Diese Gläser weisen größtenteils eine gute hydrolytische Beständigkeit auf und können daher in wäßrigen Medien gemahlen werden.

Zeolithe, die Silber enthalten, das durch Ionenaustausch eingebracht wird, finden ebenfalls als antibakterielles Mittel Verwendung. Dies wird beispielsweise in der US 6,245,732 und WO 0038552 beschrieben.

Schwermetallfreie Gläser, bei denen eine antimikrobielle Wirkung nachgewiesen werden kann, sind in der DE 19932238, der DE 19932239 und der WO 01/03650 beschrieben.

Bei den aus der DE 19932338, der DE 19932239 sowie der WO 01/03650 bekannten Gläsern handelt es sich um bioaktive Gläser mit einem signifikanten Phosphoranteil > 1 Gew.-%.

Die wesentlichen Eigenschaften von bioaktivem Glas sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der US-A 5,074,916 beschrieben. Danach unterscheidet sich bioaktives Glas von herkömmlichen Kalk-Natrium-Silicat-Gläsern dadurch, daß es lebendes Gewebe bindet.

Bioaktives Glas bezeichnet ein Glas, das eine feste Bindung mit Körpergewebe eingeht, wobei eine Hydroxyl-Apatitschicht ausgebildet wird.

Nachteilig an diesen Gläsern ist der hohe Phosphoranteil, der beim Erschmelzen der Gläser zu Fertigungsproblemen führt.

Ein weiterer Nachteil der im Stand der Technik beschriebenen Gläser ist, daß diese Substanzen unerwünschte Nebenwirkungen aufweisen und gesundheitlich nicht unbedenklich sind. Sie können allergieauslösend, hautreizend

oder in anderer Form belastend für den menschlichen Körper oder die Umwelt sein.

Aufgabe der Erfindung ist es Glaspulver aus Glaszusammensetzungen anzugeben, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden, insbesondere ohne großen Aufwand darstellbar sind.

Unter einem Glaspulver wird ein Pulver umfassend eine Vielzahl von Glaspartikeln beliebiger Form, worunter auch eine Glasfaser fallen, verstanden, beispielsweise eine Glaskugel mit Partikelgröße  $< 1\text{mm}$  bevorzugt  $< 500\mu\text{m}$  oder eine Glasfaser mit einem Durchmesser von  $< 1\text{mm}$  bevorzugt  $< 500\mu\text{m}$ .

Diese Aufgabe wird durch ein Glaspulver gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5 gelöst, wobei das Glaspulver aus einer weitgehend phosphatfreien Zusammensetzung erhalten wird.

Die Glaspulver können Produkten zugesetzt werden. Die Glaspulver werden durch Mahlung in unterschiedlichen Mahlmedien erhalten.

Die Glaszusammensetzungen der Gläser können in großtechnischem Maßstab mit Standardverfahren hergestellt werden und sind zum Beispiel zur Mahlung in Wasser, geeignet, da die Glaszusammensetzungen eine hinreichende hydrolytische Beständigkeit aufweisen, im Gegensatz zum Beispiel zu stark phosphathaltigen Gläsern.

Die erfindungsgemäßen Glaspulver zeigen gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide bzw. eine biostatische Wirkung; sie sind im Kontakt mit dem Menschen hautverträglich, toxikologisch unbedenklich und insbesondere auch zum Verzehr geeignet.

Aufgrund der Anforderungen an die toxikologische Unbedenklichkeit des Glaspulvers sowie deren Eignung zum Verzehr ist die Glaszusammensetzung des

erfindungsgemäßen Glaspulvers besonders rein. Die Belastung durch Schwermetalle ist gering. So beträgt die Maximalkonzentration im Bereich kosmetischer Produkte vorzugsweise für  $Pb < 20 \text{ ppm}$ ,  $Cd < 5 \text{ ppm}$ ,  $As < 5 \text{ ppm}$ ,  $Sb < 10 \text{ ppm}$ ,  $Hg < 1 \text{ ppm}$ ,  $Ni < 10 \text{ ppm}$ .

Mit den antimikrobiellen Substanzen kann eine Konservierung von Produkten selbst erzielt oder eine antimikrobielle Wirkung nach außen erreicht werden.

Anwendungsbereiche hierfür sind zum Beispiel kosmetische Produkte, Deoprodukte, Lebensmittel, Farben, Lacke, Putze, Papierhygieneprodukte, Medizinprodukte und Reiniger.

Im kosmetischen Bereich spielen Hautirritationen eine wesentliche Rolle. Daher ist es vorteilhaft, wenn der antimikrobielle Glaszusatz besonders hautfreundlich ist.

Ein besonderer Vorteil der Glaszusammensetzung des erfindungsgemäßen Glaspulvers ist, daß das Glas aufgrund des Schmelz- und Heißformgebungsverhaltens geeignet ist, um in entsprechenden großtechnischen Anlagen hergestellt werden zu können.

Da die Prozeßtemperaturen bzw. die Viskosität des Glases niedrig ist, können kostengünstige Werkstoffe bei Schmelze und Heißformgebung eingesetzt werden.

Neben der Herstellung über ein Schmelzverfahren sind auch alternative Herstellungsverfahren über die Sol-Gel- oder Reaktionssinter-Route denkbar.

Überraschenderweise ergibt sich bei den Glaspulvern mit Glaszusammensetzung gemäß der Erfindung eine antimikrobielle Wirkung, die extrem stark ist. Je geringer die mittlere Partikelgröße des Glaspulvers, desto höher die antimikrobielle Wirkung wegen der Erhöhung der reaktiven Oberfläche des Glases. Die antimikrobiellen Eigenschaften werden auch bei Glaszusammensetzungen gefunden, die als Halbzeug eine relativ hohe hydrolytische Beständigkeit besitzen.

Bei den erfindungsgemäßen Glaspulvern werden durch Reaktionen an der Oberfläche des Glases des Glaspulvers Alkalien des Glases durch  $H^+$ -Ionen des wäßrigen Mediums ausgetauscht. Die antimikrobielle Wirkung des Ionenaustausches beruht unter anderem auf einer Erhöhung des pH-Wertes und dem osmotischen Effekt auf Mikroorganismen.

Glaspulver umfassend ionenaustauschbare Gläser gemäß der Erfindung wirken in wäßrigen Medien antimikrobiell durch pH-Wert-Erhöhung durch Ionenaustausch zwischen einem Metallion, wie beispielsweise einem Alkali- oder Erdalkalimetallion und den  $H^+$ -Ionen der wäßrigen Lösung sowie durch ionenbedingte Beeinträchtigung des Zellwachstums (osmotischer Druck, Störung von Stoffwechselvorgängen der Zellen). Gemahlene Glaspulver mit Teilchen geringer Partikelgröße und großer Oberfläche zeigen eine drastische Reaktivitätserhöhung, woraus, durch den schon beschriebenen Ionenaustausch, eine starke antimikrobielle Wirkung resultiert. Die antimikrobielle Wirkung wird bei den erfindungsgemäßen Glaspulvern durch den Ionenaustausch erzielt und nicht durch die antimikrobielle Wirkung der Schwermetallionen. Diese können aber als Zusatz die antimikrobielle Wirkung verstärken.

Durch einen Mahlprozeß können Partikelgrößen  $< 100 \mu m$  erhalten werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen  $< 50 \mu m$  bzw.  $20 \mu m$  erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen  $< 10 \mu m$  sowie kleiner  $5 \mu m$ . Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen  $< 1 \mu m$  herausgestellt.

Der Mahlprozeß kann sowohl trocken als auch mit wäßrigen und nichtwäßrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

Mischungen verschiedener Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von bis zu 13 erreicht.

Das Glas des Glaspulvers enthält  $\text{SiO}_2$  als Netzwerkbildner, bevorzugt zwischen 35 bis 80 Gew.-%. Bei niedrigen Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so daß das Mahlen in wäßrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases gewährleistet ist.

$\text{Na}_2\text{O}$  wird als Flußmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 % wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren  $\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentrationen als 30 Gew.-% ist eine Verschlechterung der chemischen Resistenz bzw. hydrolytischen Beständigkeit, insbesondere in Verbindung einer Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils, zu beobachten.

Alkali- und Erdalkalioxide können insbesondere hinzugesetzt werden, um den Ionenaustausch zu erhöhen und so die antimikrobielle Wirkung zu verstärken. Die Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität sowie der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung bis zu maximal 8 Gew.-% hinzugegeben werden.

$\text{B}_2\text{O}_3$  wirkt als Netzwerkbildner und kann auch der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung dienen.

$\text{ZnO}$  ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung. Außerdem kann es den antimikrobiellen Effekt unterstützen. Bei geringen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten erhöht es die Kristallisationsstabilität. Zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung können bis zu 8 Gew.-%  $\text{ZnO}$  enthalten sein. Eine bevorzugte Ausführung enthält  $< 4$  Gew.-%  $\text{ZnO}$  oder  $< 2$

Gew.-%. Ausführungen mit < 1 Gew.-% oder 0,5 Gew.-% bzw. < 0,1 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

AgO, CuO können als antimikrobiell wirkende Zusätze, die synergistisch die intrinsische antimikrobielle Wirkung des Grundglases verstärken, zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Glaspulver ruft keine hautirritierenden Wirkungen hervor. Teilweise sind hingegen sogar entzündungshemmende Wirkungen zu beobachten.

Durch eine Kombination der pH-Wirkung und der Ag, Cu oder Zn-Abgabe kann eine erheblichen Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von Ag, Cu, Zn-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

Die Einbringung des Ag, Cu, Zn kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Salze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

Zur Erzielung von Farbwirkungen können den Gläsern einzelne oder auch mehrere farbgebende Komponenten wie z.B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einer Gesamtkonzentration kleiner 4 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% zugesetzt werden.

Die innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegenden Gläser erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizinprodukten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in Deoprodukten.



Wesentliche Eigenschaft des Glaspulvers ist die überraschenderweise nachgewiesene Hautverträglichkeit, die auch bei hohen Konzentrationen mit hohen pH-Werten gegeben ist.

Das Glaspulver kann in jeder geeigneten Form eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glaspulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Das in dieser Erfindung beschriebene Glaspulver ist nicht wasserlöslich, sondern wirkt in erster Linie durch Ionenaustausch bzw. Ionenabgabe, was mit einer Oberflächenreaktion, pH-Erhöhung und Metallionen-Freisetzung verbunden ist. Durch die synergistische antimikrobielle Wirkung des Glaspulvers selbst sowie die antimikrobielle Wirkung der Metallionen sind die benötigten Mengen an Metallionen geringer, um eine entsprechende Wirkung zu erzielen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

### **Ausführungsbeispiele**

Aus den Rohstoffen wurde das Glas in einem Platintiegel bei 1600° C erschmolzen und zu Halbzeug oder Ribbons verarbeitet. Die Ribbons wurden in einer Trommelmühle auf Korngrößen von bis zu 4 µm gemahlen. Korngrößen unter 4 µm wurden mit Attritormahlungen in wässrigem oder nicht wässrigem Medium erreicht.

Tabelle 1:

Zusammensetzungen von Gläsern in Gew-% bezogen auf Oxidbasis, die insbesondere zu Glaspulvern gemahlen eine antimikrobielle Wirkung aufweisen:

|                                    | Ausführungs-<br>beispiel<br>1 | Ausführungs-<br>beispiel 2 | Ausführungs-<br>beispiel 3 | Ausführungs-<br>beispiel 4 | Ausführungs-<br>beispiel 5 | Ausführungs-<br>beispiel 6 | Ausführungs-<br>beispiel 7 |
|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 71,2                          | 45,0                       | 72,0                       | 60,0                       | 48,0                       | 45,0                       | 45,0                       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |                               |                            |                            |                            |                            |                            | 10,0                       |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,35                          |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      |                               |                            |                            |                            |                            | 1,0                        |                            |
| <b>CaO</b>                         | 9,9                           | 24,5                       | 9,6                        | 20,0                       | 20,0                       | 27,5                       | 25,0                       |
| <b>MgO</b>                         | 4,2                           |                            | 4,0                        |                            | 10,0                       |                            |                            |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,1                           |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| Li <sub>2</sub> O                  |                               |                            |                            |                            | 2,0                        |                            |                            |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 14,2                          | 30,5                       | 14,4                       | 20,0                       | 10,0                       | 27,5                       | 15,0                       |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,05                          |                            |                            |                            | 10,0                       |                            | 5,0                        |

Besonders einfach herzustellen, großtechnisch verfügbar, da in großtechnischen Anlagen erschmelzbar sind Gläser die nachfolgende Komponenten umfassen, wobei die Angabe in Gew-% auf Oxidbasis bezogen sind:

SiO<sub>2</sub> : 68-75 Gew-%; Na<sub>2</sub>O:10-20 Gew-%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-3 Gew-%, CaO: 5-15 Gew-%; MgO 0-10 Gew-%.

Diese Zusammensetzungen können gegebenenfalls (ggf.) Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen enthalten. Spurenelemente sind beispielsweise im Glas enthaltene Verunreinigungen wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ; übliche Läutermittel beispielsweise  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Zusammensetzungen gemäß der Erfindung, insbesondere die oben angegebenen zeigen nach dem Aufmahlen beispielsweise zu einem Glaspulver eine antimikrobielle bzw. biozide Wirkung. Dies ist für den Fachmann überraschend, da Gläser mit einem Phosphoranteil kleiner 1 Gew-% bezogen auf Oxidbasis, beispielsweise Kalk-Natron-Gläser als Glas inaktiv sind. Eine biozide Wirkung wurde lediglich phosphorhaltigen Gläsern mit einem Phosphoranteil > 1 Gew-% zugeschrieben, da diese Gläser als sehr reaktiv gelten.

Für das Ausführungsbeispiel 1 ergab sich die in Tabelle 2 niedergelegte antimikrobielle Wirkung eines Pulvers mit einer mittleren Korngröße von 4  $\mu\text{m}$  nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage).

Tabelle 2:

|                | <b>E.coli</b> | <b>P. aeruginosa</b> | <b>S. aureus</b> | <b>C. albicans</b> | <b>A. niger</b> |
|----------------|---------------|----------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| <b>Start</b>   | 290000        | 270000               | 250000           | 300000             | 250000          |
| <b>2 Tage</b>  | 900           | 1800                 | 800              | < 100              | 2000            |
| <b>7 Tage</b>  | < 100         | 200                  | < 100            | 0                  | 2000            |
| <b>14 Tage</b> | 0             | 0                    | 0                | 0                  | 0               |
| <b>21 Tage</b> | 0             | 0                    | 0                | 0                  | 0               |
| <b>28 Tage</b> | 0             | 0                    | 0                | 0                  | 0               |

Wie aus den Tabelle 1 und 2 hervorgeht, besitzen die erfindungsgemäßen Glaspulver eine stark antimikrobielle Wirkung bei Ungiftigkeit für höhere Organismen.

Damit sind die Glaspulver hervorragend geeignet als antimikrobieller Zusatz für unterschiedlichste Anwendungen, beispielsweise als Nahrungsmittelzusatz, in kosmetischen Produkten, Deoprodukten, in Medizinprodukten, Kunststoffen und Polymeren, Papierhygiene, in Farben, Lacken sowie Putzen sowie in Reinigungsmitteln.

## Patentansprüche

1. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver, wobei das Glas des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten umfasst:  
20 - 80 Gew.-%  $\text{SiO}_2$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{CaO}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{MgO}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
0 - 1 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
0 - 30 Gew.-%  $\text{XF}_y$ , wobei X Li, Na, K, Be, Mg, Ca sein kann  
und  $y=1$  oder  $y=2$   
und gegebenenfalls Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen,  
wobei die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$  15 bis 80 Gew.% beträgt.
2. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach Anspruch 1, wobei die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$  5 bis 50 Gew.% beträgt.
3. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach Anspruch 1, wobei die Summe  $\text{CaO} + \text{MgO}$  5 bis 50 Gew.% beträgt.
4. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver, wobei das Glas des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten umfasst:  
68 - 75 Gew.-%  $\text{SiO}_2$   
10 - 20 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$   
5 - 15 Gew.-%  $\text{CaO}$

- 0 - 10 Gew.-% MgO  
0 - 3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
und gegebenenfalls Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen.
5. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver, wobei das Glas des Glaspulvers die nachfolgenden Komponenten umfasst:  
20 - 80 Gew.-% SiO<sub>2</sub>  
0 - 30 Gew.-% Na<sub>2</sub>O  
0 - 30 Gew.-% K<sub>2</sub>O  
0 - 30 Gew.-% CaO  
0 - 30 Gew.-% MgO  
0 - 30 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0 - 1 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
0 - 40 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0 - 10 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
und gegebenenfalls Spurenelemente und/oder übliche Läutermittel in üblichen Mengen.
6. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas des weiteren Schwermetallionen, ausgewählt aus der Klasse der nachfolgenden Elemente:  
Ag, Cu, Zn  
umfaßt.
7. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel im Mittel < 20 µm ist.
8. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Partikel des Glaspulvers im Mittel < 10 µm ist.

9. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $< 5 \mu\text{m}$  ist.
10. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel des Glaspulvers  
im Mittel  $< 1 \mu\text{m}$  ist.
11. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur  
Verwendung in Kosmetikprodukten.
12. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur  
Verwendung in Deodorantprodukten.
13. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur  
Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.
14. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur  
Verwendung in Kunststoffen und Polymeren.
15. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur  
Verwendung im Bereich der Papierhygiene.
16. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur  
Verwendung in Nahrungsmitteln.
17. Antimikrobiell wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur  
Verwendung in Reinigungsmitteln.